



STATES INTEREST IN REAL PROPERTY OFFICE OF THE P.M.C.



CHINA IP NEWS

SPECIAL TOPIC

LAW & POL

ABOUT SIPRO

HOME

10

Title: Complexes of form L2MX as phosphorescent dopants for organic LEDs

Application Number	00817482	Application Date	2000.11.28
Publication Number	1413426	Publication Date	2003.04.23
Priority Information	US09/452,346/1999/12/1		
International Classification	H05S93/14;C07D213/02;C07D215/02;C07D23/12;C07D283/57;C07D277/86;C07D333/59;C07D408/04;C07D417/04		

Applicant(s) Name: The Trustees of Princeton Univ.

Address

Inventor(s) Name

M.E. Thompson:P. Djurovich:S. Lamansky

Patent Agency Code

Patent Agent

guo jianxin

Abstract

Improved electroluminescent efficiency in organic light emitting diodes is obtained with an emitter layer comprising organometallic complexes of transition metals of formula L2MX, wherein L and X are distinct bidentate ligands. Compounds of this formula can be synthesized more readily than in previous approaches and synthetic options allow insertion of fluorescent molecules into a phosphorescent complex, ligands to tune the color of emission, and ligands to trap carriers.

Machine Translation

Close

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/14

C07D213/02 C07D215/02

C07D231/12 C07D263/57

C07D277/66 C07D333/50

C07D409/04 C07D417/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00817482.2

[43] 公开日 2003 年 4 月 23 日

[11] 公开号 CN 1413426A

[22] 申请日 2000.11.29 [21] 申请号 00817482.2

[30] 优先权

[32] 1999.12.1 [33] US [31] 09/452,346

[86] 国际申请 PCT/US00/32511 2000.11.29

[87] 国际公布 WO01/41512 英 2001.6.7

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.20

[71] 申请人 普林斯顿大学理事会

地址 美国新泽西

共同申请人 南加利福尼亚大学

[72] 发明人 M·E·汤普森 P·德朱洛维奇

S·拉曼斯基 D·默菲 R·孔

F·阿布戴尔-拉扎克

S·R·福里斯特 M·A·巴尔多

P·E·巴罗斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 郭建新

权利要求书 5 页 说明书 34 页 附图 40 页

[54] 发明名称 作为有机发光器件的磷光掺杂剂

L2MX 形式的络合物

[57] 摘要

采用包括式 L₂MX 的过渡金属的有机金属络合物的发射层, 获得了有机发光二极管的改进的电致发光效率, 其中 L 和 X 是不同的双齿配位体。该式的化合物可以比采用以前的方法更便利地合成, 并且该合成选择项允许将荧光分子插入到磷光络合物, 插入配位体以微调发光颜色, 和插入配位体以捕获载流子。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种包含发射体层的有机发光器件, 所述发射体层包含式 L_2MX 的分子, 其中

L 和 X 为不相同的双齿配位体, 和

M 为形成八面体络合物的金属,

并且其中发射体层产生在特定波长 λ_{max} 处有最大值的发射。

2. 一种包含发射体层的有机发光器件, 所述发射体层包含基质和掺杂剂, 其中该掺杂剂含有式 L_2MX 的分子, 其中

L 和 X 为不等同的双齿配位体, 和

M 为形成八面体络合物的金属。

3. 权利要求 1 的器件, 其中

L 选自 2-(1-萘基)苯并噻唑、(2-萘基苯并噻唑)、(2-萘基苯并噻唑)、(2-萘基苯并噻唑)、(7,8-萘并喹啉)、香豆素、(噻吩基吡啶)、苯基吡啶、苯并噻吩基吡啶、3-甲氧基-2-萘基吡啶、噻吩基吡啶和甲苯基吡啶; 和

X 选自乙酰丙酮根("acac")、六氟乙酰丙酮根、亚水杨基、吡啶甲酸根和去氢 8-羟基喹啉。

4. 权利要求 1 的器件, 其中 M 为铱。

5. 权利要求 1 的器件, 其中 M 为铱, 并且其中

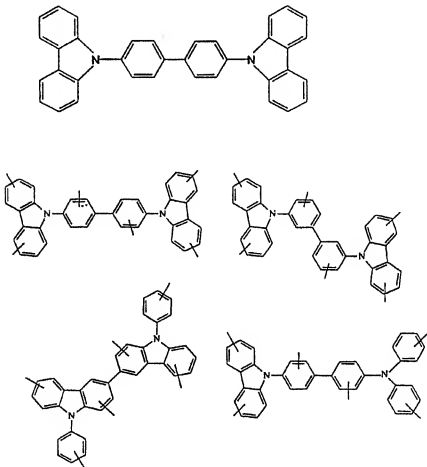
L 选自 2-(1-萘基)苯并噻唑、(2-萘基苯并噻唑)、(2-萘基苯并噻唑)、(2-萘基苯并噻唑)、(7,8-萘并喹啉)、香豆素、(噻吩基吡啶)、苯基吡啶、苯并噻吩基吡啶、3-甲氧基-2-萘基吡啶、噻吩基吡啶和甲苯基吡啶; 和

X 选自乙酰丙酮根("acac")、六氟乙酰丙酮根、亚水杨基、吡啶甲

酸根和去氢 8-羟基喹啉。

6. 权利要求 1 的器件, 其中 L 是荧光性的, 而 L_2MX 为磷光性的。

7. 权利要求 2 的器件, 其中基质有机分子选自



其中划过芳环的线段表示在该环任何碳原子上的任选的烷基或芳基取代。

8. 权利要求 2 的有机发光器件, 包括含有一种具有 L_2M 片段的分子

的发射体层, 其中

L 为一种单阴离子双齿配位体, 通过一个 sp^2 碳和一个杂原子与 M 配位; 和

M 为形成八面体络合物的金属,

并且其中两个 L 配位体的杂原子为反式构型。

9. 权利要求 1 的器件, 其中金属选自钡, 铕和钬。

10. 权利要求 1 的器件, 其中 X 用于捕获电子或空穴。

11. 权利要求 1 的器件, 其中选择 X 以使 L_2MX 和 L_3M 的 λ_{max} 至少相差 15nm。

12. 权利要求 1 的器件, 其中 L_2MX 从 $L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 制备。

13. 权利要求 1 的器件, 可置于大型显示器、机动车、计算机、电视机、打印机、大屏幕、剧场或体育场显示屏、广告牌或标志牌。

14. 一种包含发射体层的有机发光器件, 所述发射体层含有式 $LL'L''M$ 的分子, 其中

L, L' 和 L'' 为不等价的双齿配位体; 并且

M 为形成八面体络合物的金属,

并且其中

$LL'L''M$ 为磷光性的。

15. 一种有机发光器件, 包含发射体层, 该发射体层含有具有 L_2M 片段的分子, 其中

L 为一种双齿配位体, 包含与 M 配位的氮原子; 而 M 为形成八面体络合物的金属;

并且其中

两个 L-M 键的氮原子相互为反式构型。

16. 一种式 $LL'L''M$ 的组合物, 其中

L、L' 和 L'' 为与 M 配位的双齿配位体; M 为选自元素周期表过渡金属族第三行的金属, 它与 L、L' 和 L'' 形成八面体络合物。

17. 权利要求 15 的式 $LL'L''M$ 的组合物, 其中

$LL'L''M$ 通过磷光机制电致发光。

18. 权利要求 15 的组合物, 其中

L、L' 和 L'' 各自含有一个与 M 配位的氮原子, 而且这些氮原子为经式排列。

19. 权利要求 15 的组合物, 其中

L 和 L' 为双齿单阴离子配位体, 含有与 M 配位的氮原子; 而 L'' 为双齿单阴离子配位体。

20. 权利要求 15 的组合物, 其中

L 和 L' 为相同的单阴离子双齿配位体, 通过一个 sp^2 杂化碳和一个杂原子与 M 配位; 而 L'' 为单阴离子双齿配位体。

21. 权利要求 19 的组合物, 选自

$Ir(3-MeOpy)_3$, $tpylrsd$, $thpylrsd$, $btlrsd$, $BQIr$, $BQIrFA$, $THPIr$, $PPIr$, $BTPIr$, $tpylr$, $C6Ir$, $PZIr$, $BONIr$, $BTIr$, $BOIr$, $BTIrQ$, $BTIrP$, 和 $BOIrP$ 。

22. 一种包含发射体层的有机发光器件, 所述发射体层含有具有 L_2M 片段的分子, 其中

L 为单阴离子双齿配位体, 通过一个 sp^2 碳和一个杂原子与 M 配位;

并且

M 为形成八面体络合物的金属,

并且其中两个 L 配位体的杂原子为反式构型。

23. 权利要求 19 的组合物的制备方法,包括结合式 $L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 的桥联二聚体与布朗斯台德酸 XH 而制备式 L_2MX 的有机金属络合物的步骤,其中 L 和 X 为单阴离子双齿配位体。

作为有机发光器件的磷光 掺杂剂的 L_2MX 形式的络合物

I. 发明领域

本发明涉及式 L_2MX 的有机金属化合物, 其中 L 和 X 为不同的双齿配位体, M 为金属, 尤其为铱, 其合成以及在有机发光器件中作为某些基质掺杂剂而形成一种发射层的应用。

II. 发明背景

II. A. 一般背景

有机发光器件 (OLEDs) 包含几个有机层, 其中之一包含一种有机材料, 当给器件施加电压时, 该有机材料可电致发光 (C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913)。某些 OLEDs 已显示具有足够的亮度、色彩范围和工作寿命以用作 LCD-基彩色液晶平面显示器的实用替代技术, (S. R. Forrest, P. E. Burrows and M. E. Thompson, Laser Focus World, Feb. 1995)。由于在这样的器件中使用的许多有机薄膜在可见光区是透明的, 使得可以实现一种完全新型的显示像素, 其中发射红色 (R)、绿色 (G) 和蓝色 (B) 的 OLEDs 以垂直堆积几何排列以提供简易的制造方法、小 R-G-B 像素尺寸和大的填充因子, 国际专利申请号 PCT/US95/15790。

国际专利申请号 PCT/US97/02681 报道了一种透明的 OLED (TOLED), 在关闭时, 该 TOLED 具有大于 71% 的透明度, 在开启时, 该 TOLED 从器件上表面和底表面高效 (量子效率约 1%) 发光。这种 TOLED 代表了向实现高分辨、独立定位堆积 R-G-B 像素的显著进步。该 TOLED 使

用透明的氧化铟锡 (ITO) 作为空穴注入电极, 使用 Mg-Ag-ITO 电极层注入电子。已公开一种器件, 其中 Mg-Ag-ITO 层的 ITO 一面用作堆叠于 TOLED 上的第二个发射不同颜色光的 OLED 的空穴注入接触面。堆叠 OLED (SOLED) 的每一层可独立定位并发射其自己的特征光。该有色发光可以透过相邻堆叠的、透明的、可独立定位的一个或多个有机层、透明接触面和玻璃基质, 因此使得该器件可以发射通过改变红光和蓝光发射层的相对输出而产生的任一种颜色。

专利申请 PCT/US95/15790 公开了一种集成 SOLED, 该 SOLED 中, 强度和色彩可用色彩可调谐显示器的外电源独立地改变和控制。专利申请 PCT/US95/15790 因此阐述了一个原理, 可以实现高图像分辨率的集成全像素素, 这是通过紧密的像素尺寸而实现的。另外, 与现有技术方法相比, 可以用相对低成本的制造技术来制造这样的器件。

II. B. 发射背景

II. B. 1. 理论基础

II. B. 1. a. 单重态和三重态激子

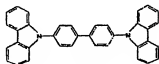
有机材料中, 光的产生来源于分子激发态或激子的衰变, 因此理解分子激发态或激子的性质及其相互作用对于高效发光器件的设计十分关键。目前, 由于这类发光器件在显示器, 激光和其他发光领域的潜在应用前景, 引起人们的极大兴趣。例如, 如果一个激子的对称性与其基态的对称性不同, 那么激子的发射弛豫是禁止的, 发光是缓慢而低效的。由于在包含激子的电子的自旋转变下, 基态通常是反对称的, 对称激子的衰变破坏了对称性。这样的激子称为三重态, 该术语反映了态的简并。在 OLED 中电子激发每产生三个三重态, 只有一个对称态(或单重态)激子生成。(M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson and S. R. Forrest, Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence,

II. B. 1. b. 相对于基础理论的发明总述

本发明涉及式 $LL'L''M$ 的络合物, 其中 L 、 L' 和 L'' 不同的双齿配位体, M 为原子序数大于 40 的金属, 该金属可以形成八面体络合物, M 优选 (元素周期表过渡系列的) 第三行的一种金属。或者, M 可以是过渡金属第二行的金属或主族金属的一种, 例如 Zr 和 Sb 。一些这样的有机金属络合物具有电致发光性质, 从最低能量配位体或 MLCT 态发光。这样的电致发光化合物可以用作发光二极管中发射体层的基质层掺杂剂。本发明进一步涉及式 $LL'L''M$ 的络合物, 其中 L 、 L' 和 L'' 可以相同或不同, 其中 L 、 L' 和 L'' 为双齿单阴离子配位体, 其中 M 为可形成八面体络合物的金属, 优选过渡金属第三行的一种金属, 更优选 Ir 或 Pt , 并且其中配位体的配位原子包含 sp^2 杂化的碳原子和一个杂原子。本发明进一步涉及 L_2MX , 其中 L 和 X 为不相同的双齿配位体, 其中 L 通过含 sp^2 杂化碳原子和杂原子的 L 上的原子与 M 配位, 并且其中 M 为可形成八面体络合物的金属, 优选铱 (Ir)。这些化合物可以作为掺杂剂使用于一种基质层中, 该基质层在有机发光二极管中用作发光体层。

本发明的化合物的制备方法是, 直接将 $L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 形式的氯桥二聚体, 其中 L 为双齿配位体, M 为金属例如 Ir , 与物质 XH 反应, XH 用来引入一个双齿配位体 X 。 XH 可以为, 例如, 乙酰丙酮, 2-吡啶甲酸或 N -甲基水杨酰苯胺, H 代表氢。得到的产物具有通式 L_2MX , 其中一个化合物可以具有双齿配位体 L 、 L 和 X 围绕 M 的八面体配置。

得到的式 L_2MX 的化合物可在有机发光器件中用作磷光发射体。例如, 其中 $L = (2\text{-苯基苯并噻唑})$, $X = \text{乙酰丙酮根}$, $M = Ir$ 的化合物 (该化合物缩写为 $BTIr$) 作为掺杂剂使用于 4,4'- N , N' -二吡啶-联苯 (CBP) 中 (用量为 12% 质量) 而形成 OLED 的发射体层时, 量子效率为 12%。作为参考, 式 CBP 为



这种制备 L_2MX 的合成方法可以有利地用于如下情形：其中 L 本身为荧光性的而生成的 L_2MX 为磷光性的。这样的—个具体实例为其中 L = 香豆素-6。

所述合成方法有利于具有某些希望的性质的 L 和 X 的配对组合。

适当地选择 L 和 X 可以实现络合物 L_2MX 相对于 L_3M 的色彩调谐。例如， $Ir(ppy)_3$ 和 $(ppy)_2Ir(acac)$ 都给出强的绿光， λ_{max} 为 510nm [ppy 表示苯基吡啶]。可是，如果配位体 X 是由吡啶甲酸生成而非由乙酰丙酮生成时，有一个大约 15nm 的小的蓝移。

此外，可以选择 X 使其具有与 L_3M 络合物相关的特定 HOMO 能级，以使载流子（空穴或电子）可被捕获于 X 上（或 L 上）而不破坏发射质量。用这样的方法，可以引起对磷光体有害的氧化或还原反应的载流子（空穴或电子）可被阻止。远处捕获的载流子可以顺利地与分子内的或邻位分子的反相载流子再结合。

本发明及其各种实施方案将在下面的实施例中更详细讨论。但是，这些实施例可按不同的机制工作。非限定性地，并且不是对本发明的范围的限定，我们讨论本发明各种实施例运作的不同机制。

II. B. 1. c. Dexter 和 Förster 机制

为了解本发明的不同实施方案，讨论基本的能量传递理论是有益的。通常讨论的有两种将能量传递给受体分子的机制。在第一种 Dexter 传递机制 (D.L. Dexter, "A theory of sensitized

luminescence in solids," J. Chem. Phys., 1953, 21, 836-850) 中, 激子可由一个分子直接跃迁到另一个分子。这种过程是短程的, 依赖于相邻分子的分子轨道重叠。该过程也保持给体-受体对的对称性 (E. Wigner and E. W. Wittmer, Über die Struktur der zweiatomigen Molekülspektren nach der Quantenmechanik, Zeitschrift für Physik, 1928, 51, 859-886; M. Klessinger and J. Michl, Excited states and photochemistry of organic molecules, (VCH Publishers, New York, 1995)。因此, Eq(1) 的能量传递不可能通过 Dexter 机制发生。在第二种 Förster 传递机制 (T. Förster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, Annalen der Physik, 1948, 2, 55-75; T. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, (Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen, 1951) 中, Eq(1) 的能量传递是可能的。在 Förster 传递中, 类似于发射体和天线, 给体和受体上的偶极偶合, 并且能量可以转移。偶极由给体和受体分子的允许跃迁产生。这一般限制了单重态间的 Förster 能量传递机制。

然而, 只要磷光体因态的某些微扰而发射光, 例如由重金属原子导致的自旋轨道偶合, 它就可以作为给体参与 Förster 传递。该过程的效率取决于磷光体的发光效率 (F. Wilkinson, in Advances in Photochemistry, (eds. W. A. Noyes, G. Hammond, and J. N. Pitts, pp. 241-268, John Wiley & Sons, New York, 1964), 即如果一个辐射跃迁比一个非辐射衰变更可能发生, 能量传递将是有效率的。Förster 预测了这样的三重态-单重态传递 (T. Förster, "Transfer mechanisms of electronic excitation," Discussions of the Faraday Society, 1959, 27, 7-17), Ermolaev 和 Sveshnikova 证实了三重态-单重态传递 (V. L. Ermolaev and E. B. Sveshnikova, "Inductive-resonance transfer of energy from aromatic molecules in the triplet state," Doklady Akademii Nauk SSSR, 1963, 149, 1295-1298)。他们使用一系列磷光给体和荧光受体, 在刚性介质中, 在 77K 或 90K, 检测

到这种能量传递。观察到了远程传递；例如，以三苯胺为给体，2,4-二氨基偶氮苯为受体，作用距离为 52Å。

Förster 传递的另一个条件是，吸收光谱应与给体的发射光谱重叠，假设激发态和基态分子对的能级是共振的。在本专利申请的实施例 1 中，我们使用绿色磷光体三(2-苯基吡啶)合铱 ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$; M. A. Baldo, et al., Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 4-6) 和红色荧光染料[2-甲基-6-[2-(2,3,6,7-四氢-1H,5H-苯并[ij]喹啉-9-基)乙烯基]-4H-吡喃-亚基]丙烷-二腈 (“DCM2”; C. W. Tang, S. A. VanSlyke, and C. H. Chen, “Electroluminescence of doped organic films” J. Appl. Phys., 1989, 65, 3610-3616)。DCM2 在绿光区有吸收，并依赖于局部极化场 (V. Bulovic, et al., “Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts,” Chem. Phys. Lett., 1998, 287, 455-460)，它在 $\lambda = 570\text{nm} \sim \lambda = 650\text{nm}$ 的波长范围内发光。

通过在一种磷光主体材料中掺入一种荧光客体，可以实现从三重态的 Förster 能量传递。不幸的是，这样的体系受相互竞争的能量传递机制的影响，总的效率被削弱。尤其是，主客体的近似性增加了主体三重态至客体三重态间 Dexter 传递的可能性。一旦激子到达客体三重态，它们就实际上损失了，因为这些荧光染料一般显示极端无效的磷光。

为了最大化主体三重态至荧光染料单重态的传递，期望最大化至磷光体三重态的 Dexter 传递，并最小化至荧光染料三重态的传递。由于 Dexter 机制在相邻分子间传递能量，降低荧光染料的浓度会降低至该染料的三重态-三重态传递的可能性。另一方面，至单重态的长距离 Förster 传递不受影响。相反，为利用主体三重态，至磷光体三重态的传递是必要的，并且可以用增加磷光体浓度的方法加以改进。

II. B. 2. 器件结构与发射的相互关系

结构是基于使用有机光电材料层的器件一般依赖于一种共同的导致光发射的机制。典型地,这种机制的基础是被捕获电荷的辐射重结合。具体而言, OLEDs 包含至少两个有机薄层,将器件的正负极分开。这些有机层中之一的材料,特别根据其输送空穴能力挑选,该层为“空穴输送层”(HTL),另一层的材料,特别根据其输送电子的能力挑选,该层为“电子输送层”(ETL)。具有这样的构造,当施加于正极的电势高于施加于负极的电势时,这个器件可看作一个正偏压二极管。在这些偏压条件下,正极将空穴(正电荷载流子)注入空穴输送层,负极将电子(负电荷载流子)注入电子输送层。邻近正极的发光介质部分因此形成空穴注入和输送带,邻近负极的发光介质部分因此形成电子注入和输送带。被注入的空穴和电子各自向相反的电极迁移。当空穴和电子到达同一分子时,形成一个 Frenkel 激子。这种短寿命态的再结合可以看作一个电子从其导电势落入化合价带,随后,在特定的条件下,优选通过一个光发射机制发生弛豫。考虑到典型薄层有机器件的这种工作机制,电致发光层包含从每个电极接收流动电荷载体(电子和空穴)的发光带。

如上所述, OLEDs 的光发射,一般通过荧光或磷光机制。在利用磷光方面有一些关键。已注意到在高电流密度时磷光效率快速降低。这可能由于长的磷光寿命引起发射点的饱和,三重态-三重态湮灭也引起效率损失。荧光和磷光的另一个不同是,从一个导电主体到一个荧光客体分子的三重态能量传递一般比单重态能量传递慢;主导单重态能量传递的远程偶极-偶极偶合(Förster 传递)因自旋对称性守恒原理而禁止(理论上)在三重态发生。因此,对于三重态来讲,能量的传递一般通过激子向相邻分子的扩散(Dexter 传递)而实现;给体和受体的激子波的显著重叠对能量传递至关重要。另一个问题是,与典型的单重态约 200\AA 的扩散距离相比,三重态扩散距离一般较长(例如大于 1400\AA)。

因此,如果磷光器件要发挥其潜力,器件结构需根据三重态性质而优化。本发明中,为改进外量子效率,我们探索了长距离三重态扩散的性质。

对有机电致发光器件来讲,成功地利用磷光可提供巨大的前景。例如,磷光的一个优点是,所有的激子(在 EL 中由空穴和电子的再结合而形成),(部分地)是磷光器件所依据的三重态,都可以参与特定电致发光材料中的能量传递和发光。相反,在基于单重态的荧光器件中,只有小百分比的激子导致荧光发光。

一种途径是用磷光过程来改进荧光过程的效率。理论上荧光效率低 75%,这是由于对称激发态的数量高三倍。

II. C. 材料背景

II. C. 1. 基本的杂结构

由于有机发光器件一般包含至少一个电子输送层和至少一个空穴输送层,所以发光器件包含不同的材料层而形成杂结构。产生电致发光发射的材料可以与起电子输送层或空穴输送层作用的材料相同。电子输送层或空穴输送层也作为发射层的器件被称为具有单一杂结构。另外,电致发光材料可作为空穴输送层和电子输送层间的一个分离的发射层而存在,这样的结构称为双杂结构。该分离的发射层可以包含掺入基质中的发射分子,或发射层基本上由发射分子组成。

即,发射材料除了在电荷载体层(即空穴输送层或电子输送层)中作为主要成分而存在并且既用作电荷载体材料,又用作发射材料外,发射材料也可以以相对低的浓度作为掺杂剂存在于电荷载体层。当存在掺杂剂时,电荷载体层的主要成份称为基质化合物或接受化合物。应适当地选择作为基质和掺杂剂而存在的材料,以实现从基质到掺杂剂的

高水平能量传递。另外,这些材料需要能够产生 OLED 可接受的电学性质。而且,这样的基质和掺杂剂优选那些能使用方便的成型技术,尤其是真空沉积技术,而便利地引入到 OLED 中的材料。

II. C. 2. 激子阻断层

在 OLED 器件中,可具有一个激子阻断层,该阻断层基本上阻止激子的扩散,因此基本上将激子保留在发射层内以增强器件的效率。阻断层材料的特征在于,其最低未占分子轨道(LUMO)和最高已占分子轨道(HOMO)间存在能差(“带隙”)。这种带隙基本上阻止激子扩散通过阻断层,但只对完成的电致发光器件的开启电压产生最小的影响。因此优选带隙大于发射层内产生的激子的能级,以至于这样的激子无法存在于阻断层中。特别是,阻断层的带隙至少与基质的基态和三重态间的能量差一样大。

对于在空穴传导基层和电子输送层间使用阻断层的情况,应具有以下特征(按其相对重要性顺序列出):

1. 阻断层的 LUMO 和 HOMO 间能差大于基质材料三重态和基态单重态间的能差。
2. 基质材料中的三重态不被阻断层淬灭。
3. 阻断层的离子势(IP)大于基质的离子势(意味着空穴保留在基质中)。
4. 阻断层的 LUMO 能级和基质的 LUMO 能级能量足够接近以至于器件的总导电性改变小于 50%。
5. 在层厚足以有效阻止激子从发射层向邻层迁移的前提下,阻断层应尽可能薄。

即,为了阻断激子和空穴,阻断层的离子势应大于 HTL 的离子势,同时阻断层的电子亲和性应大致等于 ETL 的电子亲和性以利于电子的

顺利传输。

[对于只使用发射分子而没有空穴输送基质的情况,上述选择阻断层的标准修改为以“发射分子”替代“基质”。]

对于在电子传导基质和空穴输送层间使用阻断层的补充的情况,应具有以下特征(按重要性顺序列出):

1. 阻断层的 LUMO 和 HOMO 间能差大于基质材料三重态和基态单重态间的能量差。
2. 基质材料中的三重态不被阻断层淬灭。
3. 阻断层的 LUMO 能量大于(电子输送)基质的 LUMO 能量(意味着电子保留在基质中)。
4. 阻断层的离子势和基质的离子势应使得空穴可以从隔离体顺利注入到基质中,并使器件的总导电性改变小于 50%。
5. 在层厚足以有效阻止激子从发射层向邻层迁移的前提下,阻断层应尽可能薄。

[对于只使用发射分子而没有电子输送基质的情况,上述选择阻断层的标准修改为以“发射分子”替代“基质。”]

II. D. 色彩

至于色彩问题,对于制备的 OLEDs 来讲,希望使用这样的材料,其在相对窄的波带范围内提供电致发光发射,发射波带的中心接近选定的光谱区域,选定的光谱区域与三基本色即红、绿和蓝之一相对应,这样它们可在 OLED 或 SOLED 中用作色层。同时希望这样的化合物能使用真空沉积技术方便地沉积为薄层,这样它们就可以顺利地被引入到完全由真空沉积有机材料制备的 OLED 中。

U. S. 08/774, 333, 于 1996 年 12 月 23 日提交(已授权), 涉及包含产生饱和的红光发射的发射化合物的 OLEDs。

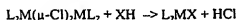
III. 发明概述

总的来讲,本发明涉及原子序数大于40的金属M的络合物,其中M与三个双齿配位体形成八面体络合物。该金属包括主族金属例如Sb,元素周期表过渡系列第二行的过渡金属,优选元素周期表过渡系列第三行的过渡金属,最优选Ir和Pt。这种有机金属络合物可用于有机发光二极管的发射体层。该络合物可以表示为 $LL'L''M$,其中L、L'和L''代表双齿配位体,M代表金属。所有配位体都不相同的实例在图40中列出。

本发明进一步涉及金属M与双齿单阴离子配位体的有机金属络合物,其中M与配位体的一个 sp^2 杂化碳原子和一个杂原子配位。该络合物可以为 L_3M (其中每个配位体L都相同)、 $LL'L''M$ (其中每个配位体L、L'和L''都不同)或 L_2MX 的形式,其中X为单阴离子双齿配位体。一般地,希望配位体L比配位体X更多地参与发射过程。优选M是第三行的一种过渡金属,最优选M是Ir或Pt。本发明涉及 L_3M 的经式异构体,其中两个配位体L的杂原子(例如氮)为反式构型。在M与配位体的一个 sp^2 杂化碳原子和一个杂原子配位的实施方案中,优选包含金属M、 sp^2 杂化碳原子和杂原子的环含有5或6个原子。

另外,本发明涉及过渡金属M与双齿配位体L和M的式 L_2MX 的络合物在有机发光二极管发射体层中的应用。一个优选的实施方案为其中L和X为不同的双齿配位体的式 L_2IrX 的化合物,作为掺杂剂含于基质层,该基质层用作有机发光二极管的发射体层。

本发明涉及用作发光器件发射体的有机金属分子的一种改进的合成方法。本发明的化合物可根据下列反应制备:



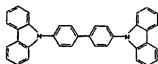
其中

$L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 为一种氯桥二聚体, L 为双齿配位体, M 为金属例如 Ir;

XH 为布朗斯台德酸, 它与桥联氯化物反应并引入一个双齿配位体 X, 其中 XH 可以为, 例如, 乙酰丙酮、2-吡啶甲酸或 N-甲基水杨酰苯胺。本合成方法涉及氯桥二聚体 $L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 与 XH 实体的结合;

L_2MX 具有双齿配位体 L、L 和 X 围绕 M 的近似八面体排列。

本发明进一步涉及式 L_2MX 的化合物在有机发光器件中作为磷光发射体的应用。例如, 当 $L = (2-苯基苯并噻唑)$, $X =$ 乙酰丙酮根, 和 $M = Ir$ 的化合物 (缩写为 BTIr) 作为掺杂剂使用于 CBP 中 (用量为 12% 质量) 而形成 OLED 的一个发射体层时, 量子效率为 12%。作为参考, 4, 4' - N, N' - 二吡啶-联苯 (CBP) 的结构式为



本发明进一步涉及式 L_2MX 的有机金属络合物, 其中 L 本身为荧光性的, 而得到的 L_2MX 为磷光性的。一个这样的具体实例为其中 L=香豆素-6 的情形。

本发明还涉及恰当地选择 L 和 X 来实现络合物 L_2MX 对络合物 L_3M 的色彩调谐。例如, $Ir(ppy)_3$ 和 $(ppy)_2Ir(acac)$ 都显示强的绿光发射, $\lambda_{max} = 510nm$ [ppy 表示苯基吡啶]。但是, 如果配位体 X 是由吡啶甲酸生成而非由乙酰丙酮生成时, 有一个大约 15nm 的小的蓝移。

本发明进一步涉及 X 的选择, 使其具有与 L_3M 络合物相关的特定 HOMO 能级, 以使载流子 (空穴或电子) 可以被捕获于 X (或 L) 上而不破坏发射质量。用这种方法, 可以阻止能引起有害的磷光体氧化 (或还原)

反应的载流子（空穴或电子）。远距离捕获的载流子能够轻易地与相反载流子分子内再结合或与邻位分子的载流子再结合。

IV. 附图简述

图 1. 预计的 L_2IrX 络合物结构和预计的 $PPIr$ 结构。也显示了四个用于这类络合物的 X 配位体实例。所示的结构是 acac 的衍生物。至于其他的 X 型配位体, O-O 配位被 N-O 配位替代。

图 2. L_3M 的面式异构体和经式异构体对比。

图 3. 在此公开的经式异构体的分子结构式: 经式- $Ir(ppy)_3$ 和经式- $Ir(bq)_3$ 。PPY(或 ppy)表示苯基吡啶基, BQ(或 bq)表示 7,8-苯并喹啉。

图 4. 经式- $Ir(ppy)_3$ 和 $(ppy)_2Ir(acac)$ 的模型。

图 5. (a) 12%质量的“BTIr”在 CBP 中的电致发光器件数据(量子效率对电流密度)。BTIr 代表二(2-苯基苯并噻唑)·乙酰丙酮根合铱。(b) 器件的发射光谱。

图 6. 捕获空穴的代表性分子。

图 7. $Ir(3-MeOppy)_3$ 的发射光谱。

图 8. $tpyIr_{sd}$ 的发射光谱。

图 9. $tpyIr_{sd}$ (= $typIr_{sd}$) 的质子核磁共振光谱。

图 10. $thpyIr_{sd}$ 的发射光谱。

图 11. $thpyrIr_{sd}$ 的质子核磁共振光谱。

图 12. $btIr_{sd}$ 的发射光谱。

图 13. $btIr_{sd}$ 的质子核磁共振光谱。

图 14. $BQIr$ 的发射光谱。

图 15. $BQIr$ 的质子核磁共振光谱。

图 16. $BQIrFA$ 的发射光谱。

图 17. $THIr$ (= $thpy$; $THPIr$) 的发射光谱。

图 18. $THPIr$ 的质子核磁共振光谱。

- 图 19. PPIr 的发射光谱。
- 图 20. PPIr 的质子核磁共振光谱。
- 图 21. BTHPIr(=BTPIr)的发射光谱。
- 图 22. tpyIr 的发射光谱。
- 图 23 tpyIr 的晶体结构, 显示氮原子反式排列。
- 图 24. C6 的发射光谱。
- 图 25. C6Ir 的发射光谱。
- 图 26. PZIrP 的发射光谱。
- 图 27. BONIr 的发射光谱。
- 图 28. BONIr 的质子核磁共振光谱。
- 图 29. BTIr 的发射光谱。
- 图 30. BTIr 的质子核磁共振光谱。
- 图 31. BOIr 的发射光谱。
- 图 32. BOIr 的质子核磁共振光谱。
- 图 33. BTIrQ 的发射光谱。
- 图 34. BTIrQ 的质子核磁共振光谱。
- 图 35. BTIrP 的发射光谱。
- 图 36. BOIrP 的发射光谱。
- 图 37. 带不同配位体的 btIr 型络合物的发射光谱。
- 图 38. 经式-Irbq 的质子核磁共振光谱。
- 图 39. 其他用于化合物 L₂MX 的合适 L 和 X 配位体。
- 图 40. LL'L'M 化合物实例。

V. 发明详述

V. A. 化学

本发明涉及式 L₂MX 的特定有机金属分子的合成及应用, 这类分子可以掺杂入有机发光二极管的发射体层的基质相中。任选地, 式 L₂MX

的分子在发射体层中可以以高浓度或纯净形式应用。本发明进一步涉及一种包含发射体层的有机发光器件,该发射体层含有式 L_2MX 的分子,其中 L 和 X 为不相同的双齿配位体, M 为形成八面体络合物的金属,优选选自元素周期表过渡元素第三行,最优选 Ir 或 Pt,并且其中该发射体层在特定波长 λ_{max} 处产生最大发射。

V. A. 1. 掺杂剂

掺杂入基质相的分子的化学通式为 L_2MX , 其中 M 为形成八面体络合物的过渡金属离子, L 为一种双齿配位体, 而 X 为不同的双齿配位体。

L 的实例为 (2-(1-萘基)苯并噻唑)、(2-萘基苯并噻唑)、(2-苯基苯并噻唑)、(2-萘基苯并噻唑)、(7,8-萘并喹啉)、香豆素、(噻吩基吡啶)、苯基吡啶、苯并噻吩基吡啶、3-甲氧基-2-萘基吡啶、噻吩基吡啶和甲萘基吡啶。

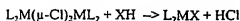
X 的实例为乙酰丙酮根("acac"), 六氟乙酰丙酮根, 亚水杨基, 吡啶甲酸根和去氢 8-羟基喹啉。

进一步的 L 和 X 实例在图 39 中列出, 更多的 L 和 X 实例可参阅 "Comprehensive Coordination Chemistry", Volume 2, G. Wilkinson (editor-in-chief), Pergamon Press, 尤其在 chapter 20.1 (自 715 页起), 作者为 M. Calligaris 和 L. Randaccio, 和在 Chapter 20.4 (自 793 页起), 作者为 R. S. Vagg.

V. A. 2. 式 L_2MX 的分子的合成

V. A. 2. a. 反应路线

式 L_2MX 的化合物可根据下列反应制备:



其中,

$L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 为氯桥二聚体, L 为双齿配位体, M 为金属例如铱;

XH 为 Bronsted 酸, 它与桥联氯化物反应并引入一个双齿配位体 X, 其中 XH 可以是, 例如, 乙酰丙酮, 六氟乙酰丙酮, 2-吡啶甲酸, N-甲基水杨酰苯胺。

L_2MX 具有双齿配位体 L, L 和 X 围绕 M 的近似八面体结构。

V. A. 2. b. 实施例

$L_2Ir(\mu-Cl)_2IrL_2$ 络合物从 $IrCl_3 \cdot nH_2O$ 和适当的配位体根据文献方法制备

(S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am.

Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653; 一般参考: G. A. Carlson, et al., Inorg.

Chem., 1993, 32, 4483; B. Schmid, et al., Inorg. Chem., 1993, 33, 9; F. Garces, et al.;

Inorg. Chem., 1988, 27, 3464; M. G. Colombo, et al., Inorg. Chem., 1993, 32, 3088;

A. Mamo, et al., Inorg. Chem., 1997, 36, 5947; S. Serroni, et al.; J. Am. Chem. Soc.,

1994, 116, 9086; A. P. Wilde, et al., J. Phys. Chem., 1991, 95, 629; J. H. van Diemen,

et al., Inorg. Chem., 1992, 31, 3518; M. G. Colombo, et al., Inorg. Chem., 1994, 33,

545)

$Ir(3-MeOppy)_3$: 在 30 毫升丙三醇中混合 $Ir(acac)_3$ (0.57g, 1.17mmol) 和 3-甲氧基-2-苯基吡啶 (1.3g, 7.02mmol), 在氮气保护下加热至 200°C 保持 24 小时。得到的混合物加入到 100 毫升 1M 盐酸中。过滤收集沉淀, 用柱层析以二氯甲烷为洗脱剂纯化, 得到产品为亮黄色固体 (0.35g, 40%)。MS(EI): m/z (相对强度) 745(M⁺, 100), 561(30), 372(35)。发射光谱如图 7。

tpyIr₂sd: 在 10 毫升 1, 2-二氯乙烷和 2 毫升乙醇中混合氯桥二聚体 (tpyIrCl)₂ (0.07g, 0.06mmol), 亚水杨基 (0.022g, 0.16mmol) 和碳

酸钠 (0.02g, 0.09mmol)。混合物在氮气保护下回流 6 小时或者直至用薄层层析检测无二聚体为止。然后冷却反应物, 蒸发除去溶剂。真空下小心加热除去过量的亚水杨基。剩余固体再溶解于二氯甲烷中, 过滤除去不溶的无机物。浓缩滤液, 用柱层析以二氯甲烷为洗脱剂分离, 得到产品为亮黄色固体 (0.07g, 85%)。MS (EI): m/z (相对强度) 663 (M^+ , 75), 529 (100), 332 (35)。发射光谱如图 8, 质子核磁共振光谱如图 9。

thpyIr₂d: 氯桥二聚体 (thpyIrCl)₂ (0.21g, 0.19mmol) 以与 (tpyIrCl)₂ 同样的方式处理, 得到产物 0.21g, 84%。MS (EI): m/z (相对强度) 647 (M^+ , 100), 513 (30), 486 (15), 434 (20), 324 (25)。发射光谱如图 10, 质子核磁共振光谱如图 11。

btIr₂d: 氯桥二聚体 (btIrCl)₂ (0.05g, 0.039mmol) 以与 (tpyIrCl)₂ 同样的方式处理, 得到产物 0.05g, 86%。MS (EI): m/z (相对强度) 747 (M^+ , 100), 613 (100), 476 (30), 374 (25), 286 (32)。发射光谱如图 12, 质子核磁共振光谱如图 13。

Ir(bq)₂(acac), BQIr: 在 10 毫升 2-乙氧基乙醇中混合氯桥二聚体 (Ir(bq)₂Cl)₂ (0.091g, 0.078mmol), 乙酰丙酮 (0.021g) 和碳酸钠 (0.083g)。在氮气保护下回流 10 小时或者直至用薄层层析检测无二聚体为止。然后冷却反应物, 并过滤黄色沉淀。用快速层析使用二氯甲烷纯化产品, 产品为亮黄色固体 (产率 91%)。¹H NMR (360 兆赫, 丙酮-d₆), ppm: 8.93 (d, 2H), 8.47 (d, 2H), 7.78 (m, 4H), 7.25 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 6.87 (d, 2H), 6.21 (d, 2H), 5.70 (s, 1H), 1.63 (s, 6H)。MS, e/z : 648 (M^+ , 80%), 549 (100%)。发射光谱如图 14, 质子核磁共振光谱如图 15。

Ir(bq)₂(Facac), BQIrFA: 在 10 毫升 2-乙氧基乙醇中混合氯桥二聚体 (Ir(bq)₂Cl)₂ (0.091g, 0.078mmol), 六氟乙酰丙酮 (0.025g) 和碳

酸钠(0.083g).在氩气保护下回流10小时或者直至用薄层层析检测无二聚体为止。然后冷却反应物,过滤黄色沉淀。用快速层析使用二氯甲烷纯化产品。产品为黄色固体(产率69%)。 ^1H NMR(360兆赫,丙酮- d_6), ppm: 8.99(d, 2H), 8.55(d, 2H), 7.86(m, 4H), 7.30(d, 2H), 7.14(d, 2H), 6.97(d, 2H), 6.13(d, 2H), 5.75(s, 1H)。MS, m/z : 684(M^+ , 59%), 549(100%)。发射光谱如图16。

$\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})$, THIr : 在10毫升2-乙氧基乙醇中混合氯桥二聚体($\text{Ir}(\text{thpy})_2\text{Cl}_2$)(0.082g, 0.078mmol), 乙酰丙酮(0.025g)和碳酸钠(0.083g)。在氩气保护下回流10小时或者直至用薄层层析检测无二聚体为止。然后冷却反应物,过滤黄色沉淀。用快速层析使用二氯甲烷纯化产品。产品为桔黄色固体(产率80%)。 ^1H NMR(360兆赫,丙酮- d_6), ppm: 8.34(d, 2H), 7.79(m, 2H), 7.58(d, 2H), 7.21(d, 2H), 7.15(d, 2H), 6.07(d, 2H), 5.28(s, 1H), 1.70(s, 6H)。MS, m/z : 612(M^+ , 89%), 513(100%)。发射光谱如图17(标注为“ THIr ”), 质子核磁共振光谱如图18。

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$, PPIr : 在10毫升2-乙氧基乙醇中混合氯桥二聚体($\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}_2$)(0.080g, 0.078mmol), 乙酰丙酮(0.025g)和碳酸钠(0.083g)。在氩气保护下回流10小时或者直至用薄层层析检测无二聚体为止。然后冷却反应物,过滤黄色沉淀,用快速层析使用二氯甲烷纯化产品。产品为黄色固体(产率87%)。 ^1H NMR(360兆赫,丙酮- d_6), ppm: 8.54(d, 2H), 8.06(d, 2H), 7.92(m, 2H), 7.81(d, 2H), 7.35(d, 2H), 6.78(m, 2H), 6.69(m, 2H), 6.20(d, 2H), 5.12(s, 1H), 1.62(s, 6H)。MS, m/z : 600(M^+ , 75%), 501(100%)。发射光谱如图19, 质子核磁共振光谱如图20。

$\text{Ir}(\text{bthpy})_2(\text{acac})$, BTPIr : 在10毫升2-乙氧基乙醇中混合氯桥二聚体($\text{Ir}(\text{bthpy})_2\text{Cl}_2$)(0.103g, 0.078mmol), 乙酰丙酮(0.025g)和碳酸

钠(0.083g)。在氩气保护下回流10小时或者直至用薄层层析检测无二聚体为止。然后冷却反应物,过滤黄色沉淀,用快速层析使用二氯甲烷纯化产品。产品为黄色固体(产率49%)。MS, m/z : 712(M^+ , 66%), 613(100%)。发射光谱如图21。

[Ir(ppy)₂Cl]₂: 回流 IrCl₃ · xH₂O(1.506g, 5.030mmol)和2-(p-甲基)吡啶(3.509g, 20.74mmol)在2-乙氧基乙醇(30毫升)中的溶液25小时。冷却该黄-绿色混合物至室温,加入20ml 1.0M HCl以沉淀产品。过滤混合物并用100ml 1.0M HCl洗涤,然后用50ml 甲醇洗涤,干燥。得到产物为黄色粉末(1.850g, 65%)。

[Ir(ppz)₂Cl]₂: 回流 IrCl₃ · xH₂O(0.904g, 3.027mmol)和1-苯基吡唑(1.725g, 11.96mmol)在2-乙氧基乙醇(30毫升)中的溶液21小时。冷却该灰-绿色混合物至室温,加入20ml 1.0M HCl以沉淀产品。过滤混合物并用100ml 1.0M HCl洗涤,然后用50ml 甲醇洗涤,干燥。得到产物为浅灰色粉末(1.133g, 73%)。

[Ir(C6)₂Cl]₂: 回流 IrCl₃ · xH₂O(0.075g, 0.251mmol), 香豆素 C6 [3-(2-苯并噻唑基)-7-(二乙基)香豆素](Aldrich)(0.350g, 1.00mmol)在2-乙氧基乙醇(15毫升)中的溶液22小时。冷却该暗红色混合物至室温,加入20ml 1.0M HCl以沉淀产品。过滤混合物并用100ml 1.0M HCl洗涤,然后用50ml 甲醇洗涤。产品溶解于甲醇并用甲醇沉淀。过滤固体,用甲醇洗涤至观察到滤液不再发绿光。得到产物为橙色粉末(0.0657g, 28%)。

Ir(ppy)₂acac(tpyIr): 回流 [Ir(ppy)₂Cl]₂(1.705g, 1.511mmol), 2,4-戊二酮(3.013g, 30.08mmol)和(1.802g, 17.04mmol)在1,2-二氯乙烷(60毫升)中的溶液40小时。冷却该黄-绿色混合物至室温,减压除去溶剂。产物吸收于50ml CH₂Cl₂,过滤通过硅藻土(Celite)。减压

除去溶剂得到桔黄色晶体产物(1.696g, 89%)。发射光谱如图 22。结构的 x-射线衍射研究结果如图 23。可以看到 tpy(“甲基吡啶基”)基的氮原子为反式构型。x-射线研究中, 反射数为 4663, R 因子为 5.4%。

$\text{Ir}(\text{C6})_2\text{acac}(\text{C6Ir})$: 向 $[\text{Ir}(\text{C6})_2\text{Cl}]_2$ 的 CDCl_3 的溶液中加入两滴 2,4-戊二酮和过量的 Na_2CO_3 。反应管在 50°C 加热 48 小时, 然后通过 Pasteur 吸量管中的硅藻土阻塞过滤。减压除去溶剂和过量的 2,4-戊二酮, 得到橙色固体产物。C6 的发射光谱如图 24, C6Ir 的发射光谱如图 25。

$\text{Ir}(\text{ppz})_2$ (吡啶甲酸根) (PZIr_p): 回流 $[\text{Ir}(\text{ppz})_2\text{Cl}]_2$ (0.0545g, 0.0530mmol) 和吡啶甲酸 (0.0525g, 0.426mmol) 在二氯甲烷 (15 毫升) 中的溶液 16 小时。冷却该浅绿色混合物至室温, 减压除去溶剂。得到的固体吸收于 10ml 甲醇, 浅绿色固体从溶液中沉淀出。倾出上层清液, 固体溶于 CH_2Cl_2 并通过硅胶阻塞过滤。减压除去溶剂, 得到浅绿色晶体产物 (0.0075g, 12%)。发射光谱如图 26。

2-(1-萘基) 苯并噁唑, (BZO-Naph): 在多磷酸存在下, 混合 2-氨基苯酚 (11.06g, 101mmol) 和 1-萘甲酸 (15.867g, 92.2mmol)。混合物在 N_2 保护下, 在 240°C 加热并搅拌 8 小时。冷却混合物至 100°C , 然后加入水。过滤收集不溶残渣, 用水洗涤, 接着再在过量的 10% Na_2CO_3 中变成淤浆。过滤该碱性淤浆, 用水彻底洗涤产物, 并真空干燥。产品经真空蒸馏纯化, BP $140^\circ\text{C} / 0.3\text{mmHg}$ 。产量 4.8g (21%)。

四 (2-(1-萘基) 苯并噁唑 C^2, N) (μ -二氯) 二铱, ($[\text{Ir}_2(\text{BZO-Naph})_2\text{Cl}_2]$): 混合三氯化铱水合物 (0.388g) 和 2-(1-萘基) 苯并噁唑 (1.2g, 4.88mmol)。混合物溶解于 2-乙氧基乙醇 (30ml), 然后回流 24 小时。冷却溶液至室温, 在离心管中收集得到的橙色固体产品。用离心/再分散循环四次的方法, 用甲醇洗涤该二聚体, 然后用氯仿洗涤。产

量 0.66g.

双(2-(1-萘基)苯并噻唑)·(乙酰丙酮根)合铱, Ir(BZO-Naph)₂(acac), (BONIr): 在 20ml 二氯乙烷中混合氯桥二聚体 (Ir₂(BZO-Naph)₂Cl)₂ (0.66g, 0.46mmol), 乙酰丙酮 (0.185g) 和碳酸钠 (0.2g). 混合物在 N₂ 保护下回流 60 小时. 然后冷却反应物, 在离心管中收集得到的橙/红色沉淀物. 用离心/再分散循环四次的方法, 用水/甲醇 (1:1) 混合液, 然后用甲醇洗涤产物. 橙/红色固体产品经升华纯化, SP 250°C/2x10⁻⁵ torr, 产量 0.57g (80%). 发射光谱如图 27, 质子核磁共振光谱如图 28.

双(2-苯基苯并噻唑)·(乙酰丙酮根)合铱, (BTIr): 将 9.8 mmol (0.98g, 1.0ml) 2,4-戊二酮加入到 2.1mmol 氯·(2-苯基苯并噻唑)合铱二聚体 (2.7g) 在 120ml 2-乙氧基乙醇中的室温溶液中. 加入约 1g 碳酸钠, 油浴加热混合物, 在 N₂ 保护下回流数小时. 然后冷却反应混合物至室温, 真空过滤出橙色沉淀. 滤液浓缩后加入甲醇以沉淀更多产品. 连续的过滤和沉淀过程共得到产率 75%. 发射光谱如图 29, 质子核磁共振光谱如图 30.

双(2-苯基苯并噻唑)·(乙酰丙酮根)合铱, (BOIr): 将 9.8 mmol (0.98g, 1.0 ml) 2,4-戊二酮加入到 2.4mmol 氯·(2-苯基苯并噻唑)合铱二聚体 (3.0g) 在 120ml 2-乙氧基乙醇中的室温溶液中. 加入约 1g 碳酸钠, 油浴加热混合物, 在 N₂ 保护下回流过夜 (约 16 小时). 然后冷却反应混合物至室温, 真空过滤出黄色沉淀. 滤液浓缩并加入甲醇以沉淀更多产品. 连续的过滤和沉淀过程共得到产率 60%. 发射光谱如图 31, 质子核磁共振光谱如图 32.

双(2-苯基苯并噻唑)·(去氢 8-羟基喹啉)合铱, (BTIrQ): 将 4.7mmol (0.68g) 8-羟基喹啉加入到 0.14mmol 氯·(2-苯基苯并噻唑)

合铱二聚体(0.19g)在 20ml 2-乙氧基乙醇中的室温溶液中。加入约 700mg 碳酸钠, 油浴加热混合物, 在 N_2 保护下回流过夜(23 小时)。然后冷却反应混合物至室温, 真空过滤出红色沉淀。滤液浓缩并加入甲醇以沉淀更多产品。连续的过滤和沉淀过程共得到产率 57%。发射光谱如图 33, 质子核磁共振光谱如图 34。

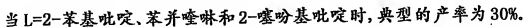
双(2-苯基苯并噻唑)·(吡啶甲酸根)合铱, (BTIrP): 将 2.14mmol (0.26g) 吡啶甲酸加入到 0.80mmol 氯·(2-苯基苯并噻唑)合铱二聚体(1.0g)在 60ml 二氯甲烷中的室温溶液中。油浴加热混合物, 在 N_2 保护下回流 8.5 小时。然后冷却反应混合物至室温, 真空过滤出黄色沉淀。滤液浓缩并加入甲醇以沉淀更多产品。连续的过滤和沉淀过程共得到约 900mg 不纯产物。发射光谱如图 35。

双(2-苯基苯并噻唑)·(吡啶甲酸根)合铱, (BOIrP): 将 0.52mmol (0.064g) 吡啶甲酸加入到 0.14mmol 氯·(2-苯基苯并噻唑)合铱二聚体(0.18g)在 20ml 二氯甲烷中的室温溶液中。油浴加热混合物, 在 N_2 保护下回流过夜(17.5 小时)。然后冷却反应混合物至室温, 真空过滤出黄色沉淀。再将沉淀溶解于二氯甲烷中, 转移至一个小玻璃瓶中, 除去溶剂。发射光谱如图 36。

图 37 为具有不同 L' 的 btIr 络合物的比较发射光谱。

V. A. 2. c. 与现有技术相比的优点

与现有技术相比, 本发明的合成方法具有确定的优点。式 PtL_3 的化合物升华时会发生分解。式 IrL_3 的化合物的制备存在问题。一些配位体与 $Ir(acac)_3$ 干净地反应生成三配位络合物, 但是我们已研究的配位体中, 超过半数的配位体不能顺利地发生反应:


$$4 L + \text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{L}_2\text{M}(\mu\text{-Cl})_2\text{ML}_2 + 4 \text{HCl}$$
$$L_2M(\mu-Cl)_2ML_2 + 2Ag^+ + 2L \longrightarrow L_3Ir + 2AgCl$$
$$L_2M(\mu\text{-Cl})_2ML_2 + XH \rightarrow L_2MX + HCl$$

在下面的详细讨论部分,我们将分析一系列不同的络合物的发射光谱数据及其寿命,所有这些络合物的特性可以表示为 L_2MX ($M=Ir$), 其中 L 为一种环金属化的(双齿)配位体, 和 X 为一种双齿配位体。几乎在每种情况下,这些络合物的发射都基于 Ir 和 L 配位体间的 $MLCT$ 跃迁,或这种跃迁与配位体内跃迁的混合。下面描述一些特定的实例。

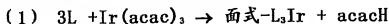
根据理论和光谱研究,这些络合物具有围绕金属的八面体配位结构(例如,对于L配位体的氮杂环而言,在Ir八面体存在反式排列)。

具体地,我们在图1中列出 L_2IrX 的结构,其中L=2-苯基吡啶,且X=乙酰丙酮根、吡啶甲酸根(来自吡啶甲酸)、N-水杨酰苯胺或去氢8-羟基喹啉。

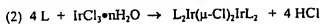
V. A. 2. d. 面式和经式异构体

对制备 L_2IrX 的合成路线稍微改变可以制备式 L_3Ir 的经式异构体。以前公开的 L_3Ir 络合物都具有螯合配位体的面式排列结构。我们此处公开作为在OLEDs中的磷光体的经式 L_3Ir 络合物的制备及其应用。两种结构示于图2。

面式 L_3Ir 异构体已被制备,方法是在回流的丙三醇中使L与Ir(acac)₃反应,如反应式1(下示)所述。一种优选的合成 L_3Ir 的路线是通过氯桥二聚体($L_2Ir(\mu-Cl)_2IrL_2$)按反应式2+3反应(下示)。反应式3的产物是一种面式异构体,与由Ir(acac)₃制备的产物一致。后一种制备方法的优点是面式- L_3Ir 的产率更高,如果在碱和乙酰丙酮(无Ag⁺)存在时向二聚体中加入第三种配位体,可以得到更好产率的经式异构体。重结晶、在配位溶剂中回流或升华时,经式异构体不转化为面式异构体。我们已制备两个这样的经式络合物实例,即经式-Irppy和经式-Irbq(图3),但我们相信任何能生成稳定的面式 L_3Ir 的配位体也都能生成经式异构体。



当L=2-苯基吡啶、苯并喹啉和2-噻吩基吡啶时,典型的产率为30%。



典型的产率大于90%,参见所附的L实例的光谱,该反应对在反应式(1)中反应的所有配位体都有好的产率。

(3) $\text{L}_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{IrL}_2 + 2\text{Ag}^+ + 2\text{L} \rightarrow 2\text{面式-L}_3\text{Ir} + 2\text{AgCl}$
典型的产率为 30%，只适用于顺利进行反应 (1) 的配位体。

(4) $\text{L}_2\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{IrL}_2 + \text{XH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{L} \rightarrow \text{经式-L}_3\text{Ir}$
典型的产率为大于 80%，XH=乙酰丙酮。

令人惊异的是，经式异构体的光物理性质与面式异构体不同。这可以从下面讨论的详细光谱看出。经式异构体相对于其面式异构体，其光谱显著红移并加宽。发射线看起来似乎有一个红色带加到面式异构体的光谱特征中。经式异构体与 L_2IrX 络合物的结构相似，例如就配位体的 N 原子围绕 Ir 的排列而言。特别是，当 $\text{L}=\text{ppy}$ 配位体时，在经式- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 和 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的结构中，L 配位体的氮原子都为反式结构。另外，经式- L_3Ir 络合物的一个 L 配位体与 L_2IrX 络合物的 X 配位体具有同样的配位位置。为说明这一点，图 4 中在 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 旁边示出了经式- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的模型。经式 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的一个 ppy 配位体以与 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 的 acac 配位体一样的几何位置与中心 Ir 配位。

很清楚，这些 L_3Ir 分子的 HOMO 和 LUMO 能量受所选择的异构体影响。而这些能量对于控制用这些磷光体制备的 OLED 的电流-电压性质和使用寿命是非常重要的。

图 3 所示的两个异构体的合成如下：

经式异构体的合成

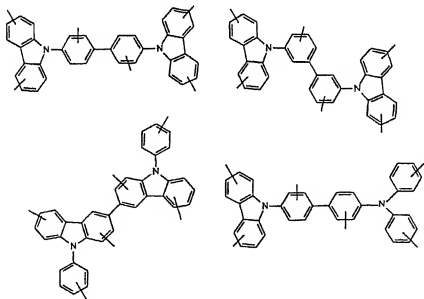
经式- $\text{Ir}(\text{bq})_3$ 91mg (0.078mmol) $[\text{Ir}(\text{bq})_2\text{Cl}]_2$ 二聚体、35.8mg (0.2mmol) 7, 8-苯并喹啉、0.02ml 乙酰丙酮 (约 0.2mmol) 和 83mg (0.78mmol) 碳酸钠在 12ml 2-乙氧基乙醇 (以供应的形式使用) 中，在惰性气氛下煮沸 14 小时。冷却后形成桔黄色沉淀，通过过滤和快速色谱 (硅胶， CH_2Cl_2) 分离 (产率 72%)。 ^1H NMR (360 兆赫，二氯甲烷

$-d_2$), ppm: 8.31 (q, 1H), 8.18 (q, 1H), 8.12 (q, 1H), 8.03 (m, 2H), 7.82 (m, 3H), 7.59 (m, 2H), 7.47 (m, 2H), 7.40 (d, 1H), 7.17 (m, 9H), 6.81 (d, 1H), 6.57 (d, 1H). MS, m/z : 727 (100%, M⁺). 核磁共振光谱如图 38.

经式-Ir(tpy)₃: 回流 IrCl₃ · xH₂O (0.301g, 1.01mmol), 2-(p-甲基)吡啶 (1.027g, 6.069mmol), 2,4-戊二酮 (0.208g, 2.08mmol) 和 Na₂CO₃ (0.350g, 3.30mmol) 在 2-乙氧基乙醇 (30ml) 中的溶液 65 小时。冷却该黄-绿色混合物至室温, 加入 20ml 1.0M HCl 以沉淀产品。过滤混合物并用 100ml 1.0M HCl 洗涤, 然后用 50ml 甲醇洗涤, 干燥。固体溶于 CH₂Cl₂, 通过硅胶短塞过滤。减压除去溶剂, 得到产物为桔黄色粉末 (0.265g, 38%)。

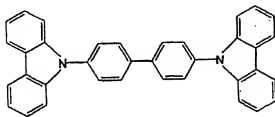
V. A. 3. 潜在的基质分子

本发明涉及上述掺杂剂在基质相中的应用。该基质相可以包含那些具有卟啉基团的分子。在本发明的范围内, 包括下列分子:



[线段表示可能的烷基或芳基取代, 取代位置可以在线段所指环的任何可取代的一个或多个碳原子上。]

另外, 一个优选的具有吡唑官能团的分子为 4,4'-N,N'-二吡唑-联苯 (CBP), 其结构式为:



V. B. 1. 在器件中的应用

我们选择使用的器件结构与标准的真空沉积法器件结构非常相似。总的来说, 一个空穴输送层 (“HTL”) 首先被沉积于涂布于玻璃基体的 ITO (氧化铟锡) 上。对于量子效率为 12% 的器件, 该 HTL 包含 30nm (300Å) 的 NPD。掺杂于基质体的有机金属化合物薄膜沉积于 NPD 上形成一个发射体层。实施例中, 发射体层为 CBP 和 12% 重量的双 (2-苯基苯并噻唑) · (乙酰丙酮根) 合铱 (称为 “BTIr”) ; 层厚为 30nm (300Å)。在发射体层上沉积一个阻断层。阻断层由浴铜灵 (“BCP”) 构成, 层厚 20nm (200Å)。一个电子输送层沉积于该阻断层上。电子输送层由 20nm 厚的 Alq₃ 构成。在电子输送层上沉积一个 Mg-Ag 电极完成器件的制备。总厚度为 100nm。所有的沉积步骤在小于 5×10^{-5} Torr 真空度下进行。器件没有包装在空气中测试。

当我们在正负极间施加电压时, 空穴从 ITO 注入到 NPD, 并由 NPD 层输送, 同时电子从 Mg-Ag 电极注入到 Alq₃, 并传输通过 Alq₃ 和 BCP。接着空穴和电子被注入到 EML, 在 CBP 中发生载流子的再结合, 形成

激发态，能量传递到 BTIr，最后 BTIr 分子被激发，然后辐射衰变。

如图 5 所示，在电流密度为约 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 时，该器件的量子效率为 12%。

有关术语如下：

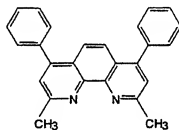
ITO-透明的氧化铟锡传导相，用作正极。ITO 是简并半导体，通过掺杂一种宽带半导体而成。ITO 的载流子浓度超过 $10^{19}/\text{cm}^3$ 。

BCP-激子阻断和电子输送层。

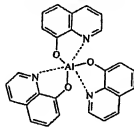
Alq3-电子注入层。

也可使用其他的空穴输送层材料，例如，可以用 TPD 作空穴输送层。

BCP 既用作电子输送层也用作激子阻断层，层厚约 $10\text{nm}(100\text{\AA})$ 。BCP 是 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉（也称为浴铜灵），其结构式为：



Alq3 用作电子注入/电子输送层，其结构式如下：



Alq₃

一般地, 改变掺杂量以建立最佳的掺杂量。

V. B. 2. 磷光络合物中引入荧光配位体

如上所述, 荧光材料在器件中作为发射体具有某些优点。如果用于制备 L_2MX (例如 $M=Ir$) 络合物的 L 配位体具有高荧光量子效率, 可以利用 Ir 金属的强自旋轨道耦合, 以有效地在系统间进出配位体三重态。这个概念即是 Ir 使 L 配位体成为有效的磷光中心。使用该方法, 可以取任何荧光染料, 并由它制备有效的磷光分子 (即, L 是荧光性的, 但 L_2MX ($M=Ir$) 为磷光性的)。

作为实例, 我们制备了一种 L_2IrX , 其中 L =香豆素, $X=acac$ 。我们称其为香豆素-6[“C6Ir”]。该络合物显示强的橙色发射, 而香豆素本身发射绿光。香豆素和 C6Ir 的光谱示于附图中。

其他的荧光染料预计会显示类似的光谱位移。由于为染料激光和其他应用开发的荧光染料很多, 我们期望用这种方法可以得到大量的磷光材料。

需要具有适当官能团的荧光染料, 使其可以被金属 (例如, 铱) 金属化以生成 5 或者 6 元金属环。至今我们已研究的所有的 L 配位体, 在配位体上都有 sp^2 杂化碳原子和杂环 N 原子, 以便与 Ir 反应形成五元环。

V. B. 3. 在 X 或 L 配位体上的载流子捕获

电势降低反应与空穴或电子有关, 可以发生在发射体层。引起的氧化或还原反应可以改变发射体, 并使性能退化。

为使磷光体掺杂的 OLEDs 具有最大效率, 控制能导致不希望的氧化反应或还原反应的空穴或电子是至关重要的。达到此目的的一种途径是, 在磷光掺杂剂上捕获载流子(空穴或电子)。在远离产生磷光的原子或配位体的位置捕获载流子是有利的。这样远处捕获的载流子很容易与分子内或邻位分子的相反载流子再结合。

设计用来捕获空穴的一个磷光体实例显示于图 6。预计 N-水杨酰苯胺上的二芳胺基的 HOMO 的能级比 Ir 络合物的 HOMO 能级高 200-300mV (根据电化学测量), 这导致空穴都被捕获于芳胺基上。空穴很容易被捕获在胺基上, 但是这个分子的发射来自铱(苯基吡啶)体系的 MLCT 以及配位体内的跃迁。捕获于该分子的电子最可能在一个吡啶基配位体上。分子内再结合会导致大部分在铱(苯基吡啶)体系上的激子的形成。由于捕获位置是在 X 配位体上, 而 X 配位体广义上一般不参与发光过程, 所以捕获位置的存在并不显著影响该络合物的发射能量。可以设计相关的分子, 其中电子载体被捕获于远离 L_2Ir 体系的位置。

V. B. 4. 色彩调谐

就像在 IrL_3 体系中发现的那样, 发光颜色受 L 配位体的影响很大。这是和涉及 MLCT 或配位体内跃迁的发射相一致的。在所有我们既能制备三配位络合物(即 IrL_3)又能制备 L_2IrX 络合物的情况, 发射光谱很相似。例如 $Ir(ppy)_3$ 和 $(ppy)_2Ir(acac)$ (缩写为 $PPIr$) 都显示强的绿光发射, λ_{max} 在 510nm。比较 $Ir(BQ)_3$ 和 $Ir(thpy)_3$ 与它们的 $L_2Ir(acac)$ 衍生物时, 可以发现同样的趋势, 即在某些场合, 两个络合物的发射没有显著的位移。

可是, 在其他的情况, X 配位体的选择会影响发射的能量和效率。乙酰丙酮根和 N-水杨酰苯胺的 L_2IrX 络合物有非常相似的光谱。相对

于同样配位体的 acac 和 N-水杨酰苯胺的络合物, 我们迄今制备的吡啶甲酸衍生物显示一个小的发射光谱蓝移(15nm). 该情况可以从 BTIr、BTIr_{sd} 和 BTIr_{pic} 的光谱中看出。在所有这三个络合物中, 我们预计发射主要来自 MLCT 和 L 内跃迁, 而吡啶甲酸配位体改变了金属的轨道能量因而影响 MLCT 的能带。

如果使用一种 X 配位体, 其三重态能量水平低于 “L₂Ir” 部分的能量, 可以观察到从 X 配位体的发射。BTIRQ 络合物就是这种情况。该络合物的发射强度很弱, 中心在 650nm。这是令人吃惊的, 因为 BT 配位体基体系的发射都在接近 550nm 处。在该例中, 发射几乎完全来自于 Q 基跃迁。重金属喹啉化物 (如 IrQ₃ 或 PtQ₂) 的磷光光谱中心在 650nm。这类络合物本身的发射效率很低, 小于 0.01。L₂IrQ 材料的能量和效率都与 “X” 基发射一致。如果来自 X 配位体或 “IrX” 体系的发射是有效率的话, 这可以作为一种好的红光发射体。重要的是, 应该注意到, 尽管这里列出的所有实例都是强的 “L” 发射体, 这并不排除以 “X” 基发射来形成好的磷光体的可能。

错误地选择 X 配位体也可能个别地淬灭 L₂IrX 络合物的发射。当在 L₂IrX 络合物中使用 X 配位体时, 六氟-acac 和二苯基-acac 的络合物都具有弱发射或根本无发射。这些配位体强烈淬灭发射的原因尚不完全清楚。与 acac 相比, 这两个配位体中一个是更拉电子的, 而另一个是更给电子的。我们在附图中给出了 BQIrFA 的光谱。与 BQIr 比较, 该络合物的发射光谱稍稍位移, 结果就如预计的六氟 acac 配位体的强得多的拉电子性质那样。BQIrFA 的发射强度与 BQIr 比较至少弱两个数量级。由于严重的淬灭问题, 我们没有探索这类配位体的络合物。

V. C. 其他分子描述

CBP 使用在此处描述的器件中。普通技术人员已知的可用作 OLED

的空穴输送层的其他空穴输送分子，也可用于本发明。

具体地，本发明也可以使用其他的含有卟啉官能团或类似的芳胺官能团的分子。

V. D. 器件的应用

本发明的 OLED 基本上可以用于任何类型的含 OLED 的器件中，例如，这些 OLEDs 可置入大型显示器、机动车、计算机、电视机、打印机、大幕墙、剧场或体育场显示屏、广告牌或标志牌。

此处所公开的本发明可与下列共同未决的专利申请结合起来使用：“高可靠性高效集成有机发光器件及其制备方法”，序列号 08/774,119 (1996 年 12 月 23 日提交)；“用于多色发光二极管的新型材料”，序列号 08/850,264 (1997 年 5 月 2 日提交)；“基于有机自由基的电子输送和发光层”，序列号 08/774,120 (1996 年 12 月 23 日提交) (1998 年 9 月 22 日公布为 US 5,811,833)；“多色显示器器件”，序列号 08/772,333 (1996 年 12 月 23 日提交)；“发红光有机发光器件 (OLED)”，序列号 08/774,087 (1996 年 12 月 23 日提交) (已授权)；“堆叠的有机发光器件的驱动电路”，序列号 08/792,050 (1997 年 2 月 3 日提交) (1998 年 5 月 26 日公布为 US 5,757,139)；“高效有机发光器件结构”，序列号 08/772,332 (1996 年 12 月 23 日提交) (1998 年 11 月 10 日公布为 US 5,834,893)；“真空沉积的非聚合物的柔性有机发光器件”，序列号 08/789,319 (1997 年 1 月 23 日提交) (1998 年 12 月 1 日公布为 US 5,844,363)；“具有平顶像素结构的显示器”，序列号 08/794,595 (1997 年 2 月 3 日提交)；“堆叠的有机发光器件”，序列号 08/792,046 (1997 年 2 月 3 日提交) (1999 年 6 月 29 日公布为 US 5,917,280)；“高对比透明有机发光器件”，序列号 08/792,046 (1997 年 2 月 3 日提交)；“高对比透明有机发光器件显示器”，序列号

08/821,380 (1997年3月20日提交);“含5-羟基喹啉金属络合物作为基质材料的有机发光器件”,序列号08/838,099 (1997年4月15日提交)(1999年1月19日公布为US 5,861,219);“具有高亮度的发光器件”,序列号08/844,353 (1997年4月18日提交);“有机半导体激光”,序列号08/859,468 (1997年5月19日提交);“饱和全色堆叠有机发光器件”,序列号08/858,994 (1997年5月20日提交)(1999年8月3日公布为US 5,932,895);“导体层的等离子体处理”,PCT/US97/10252(1997年6月12日提交);“用于多色发光二极管的新型材料”,序列号08/814,976 (1997年3月11日提交);“用于多色发光二极管的新型材料”,序列号08/771,815(1996年12月23日提交);“制造有机多色显示器的薄膜图形”,PCT/US97/10289(1997年6月12日提交);和“双杂结构红外和垂直空穴表面发射有机激光”,PCT/US98/09480,1998年5月8日提交,1999年2月23日公布的US 5,874,803;1998年1月13日公布的US 5,707,745;1997年12月30日公布的US 5,703,436;和1998年5月26日公布的US 5,757,026;每一个共同未决的申请或专利在此完全引用作参考。

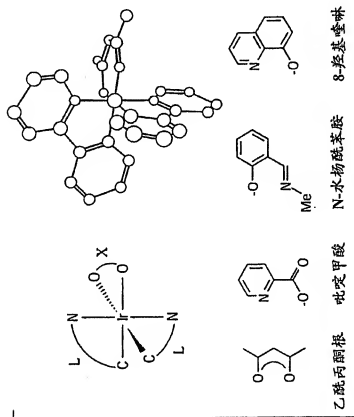


图1

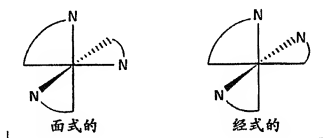


图 2

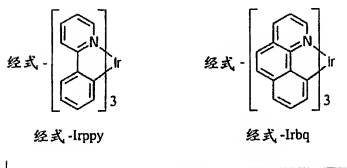
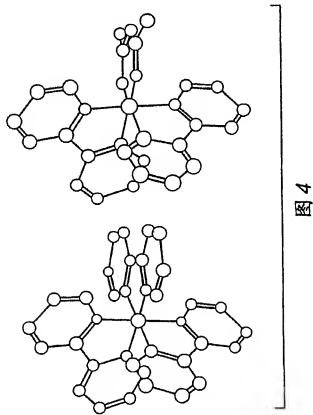


图 3



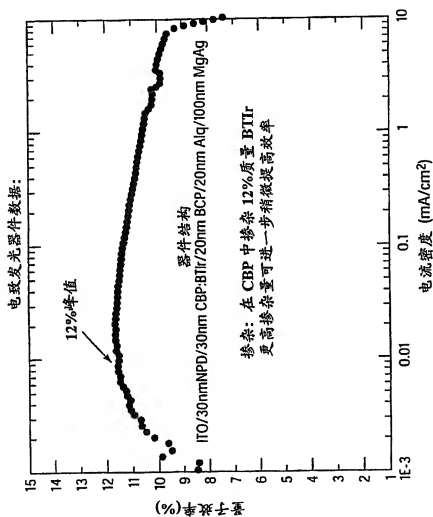


图5A

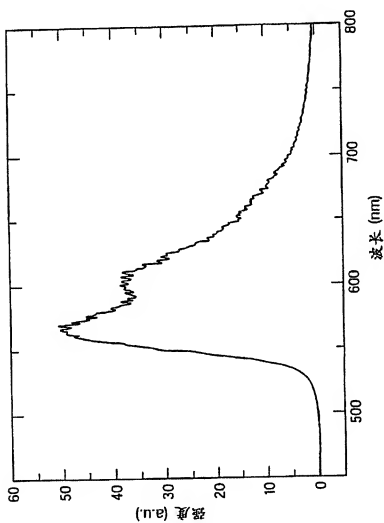


图 5B

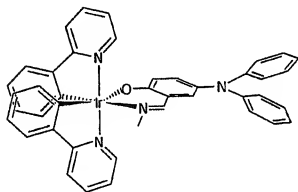


图 6

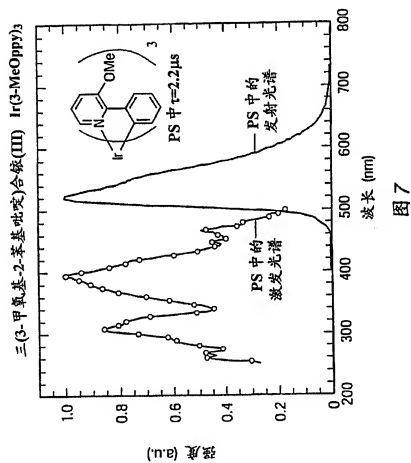


图 7

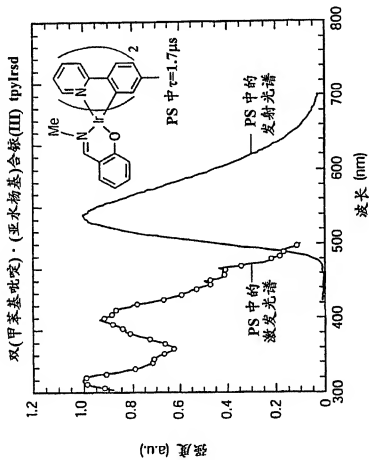


图 8

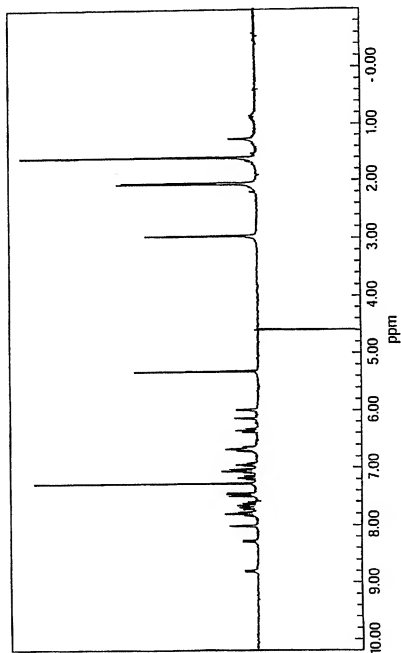


图 9

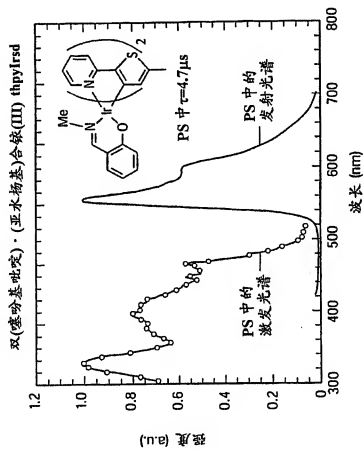


图 10

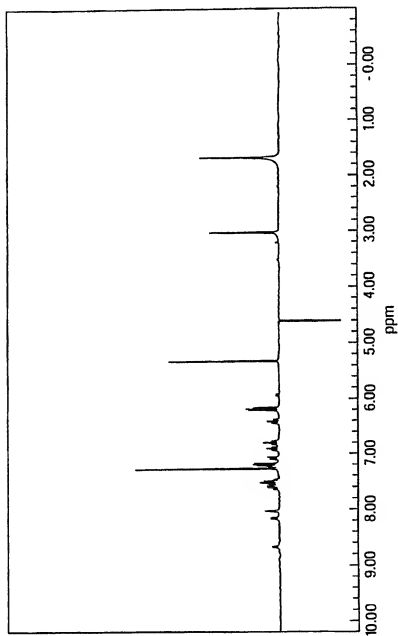


图11

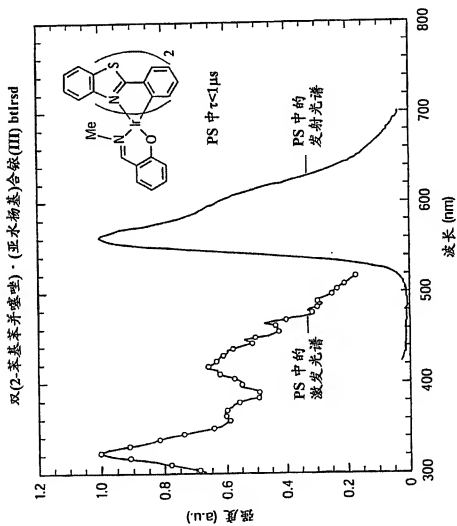


图12

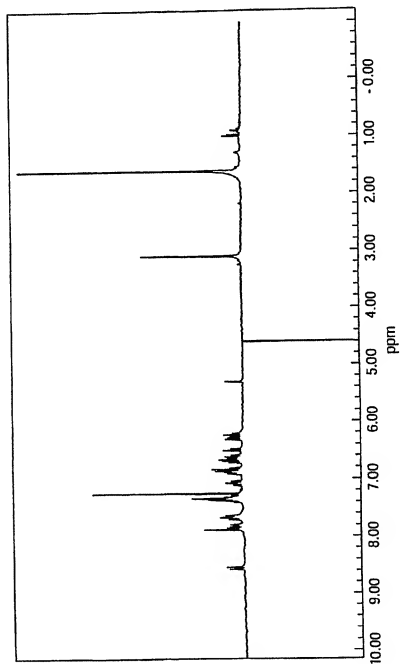


图13

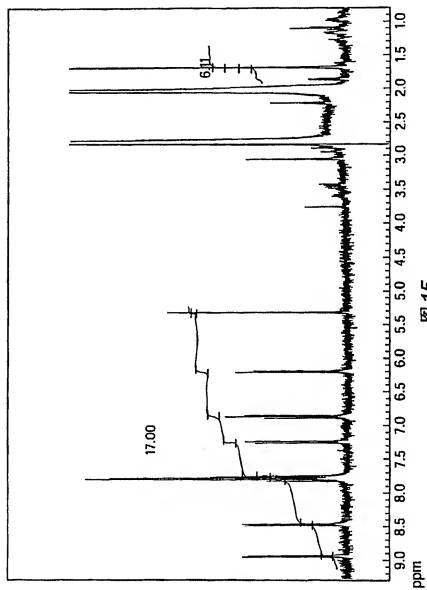


图 15

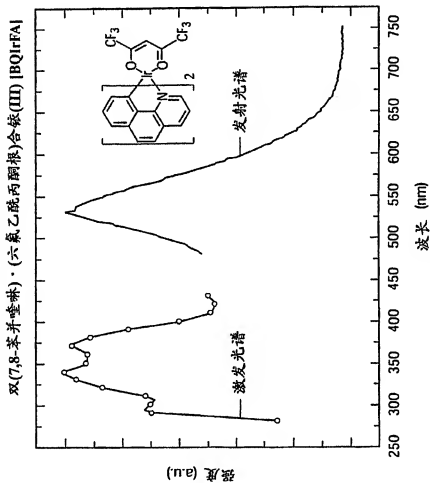


图 16

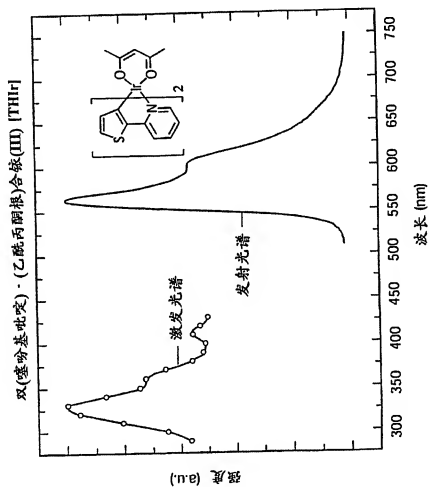


图17

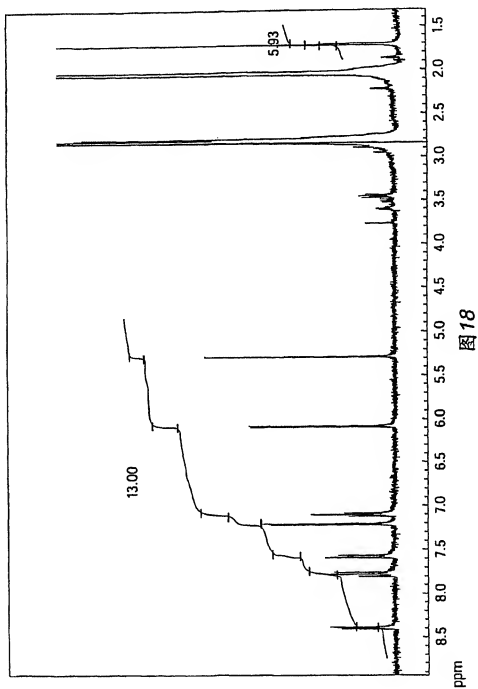


图18

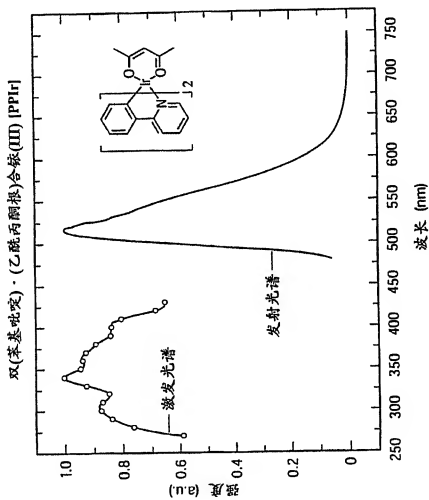


图 19

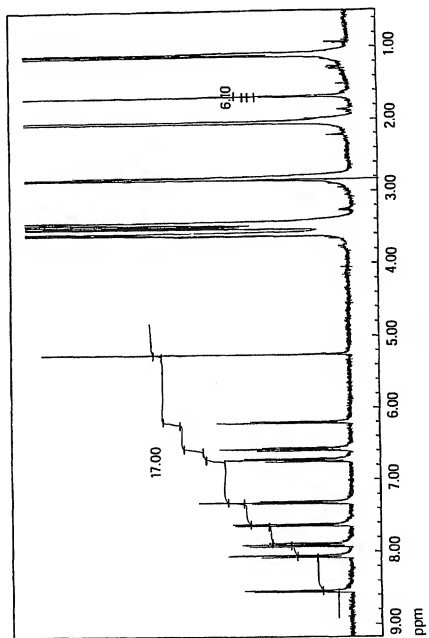
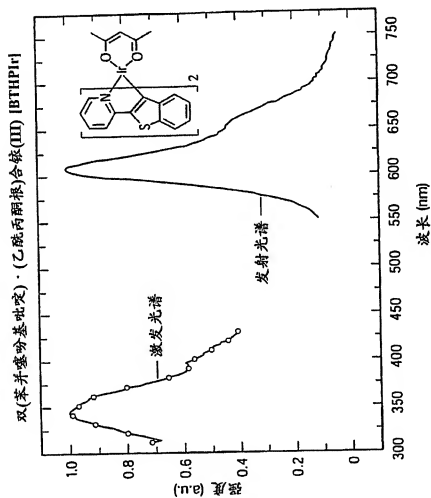
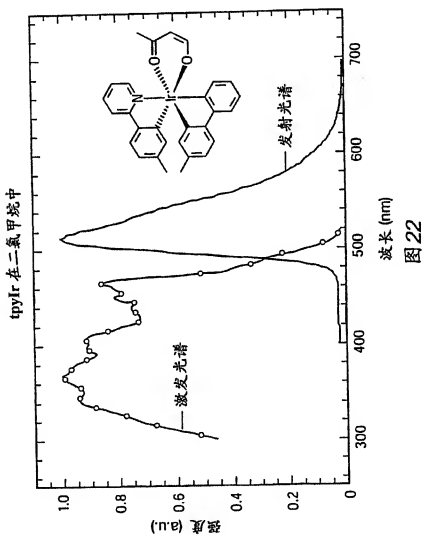


图 20





tpyIr 的晶体结构

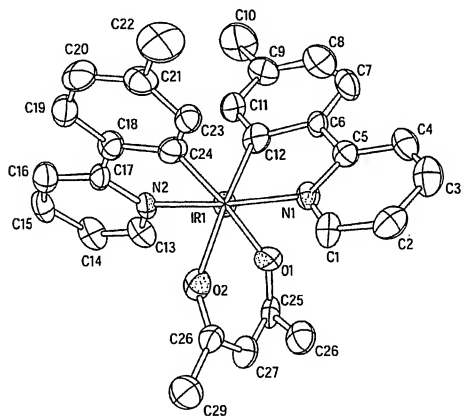


图 23

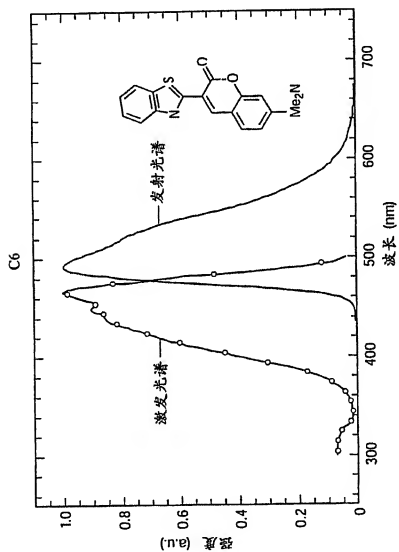
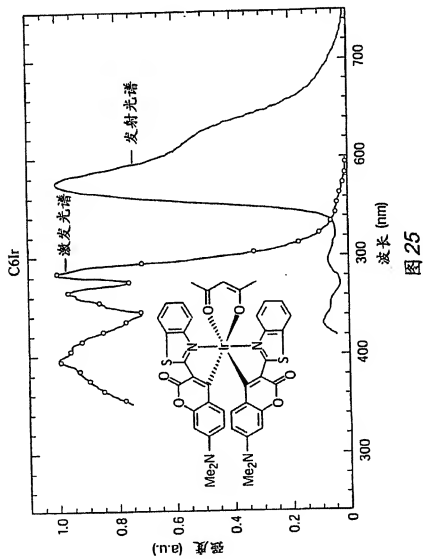
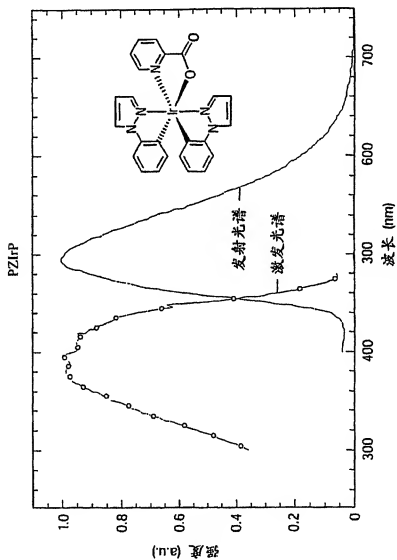


图 24





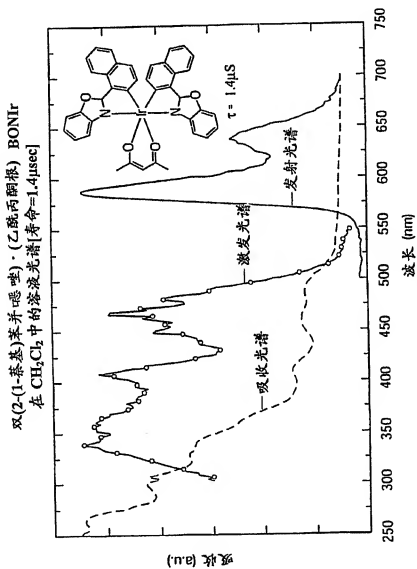


图 27

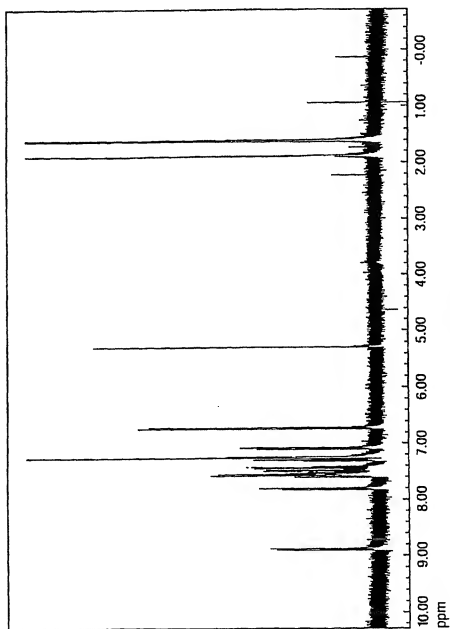
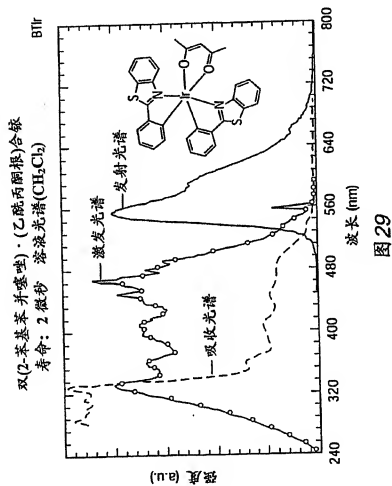


图 28



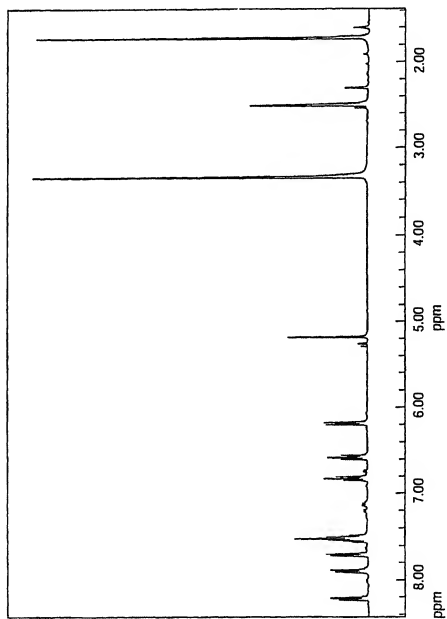


图 30

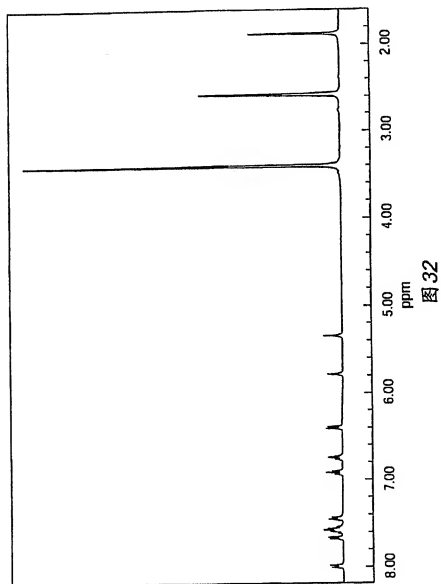


图 32

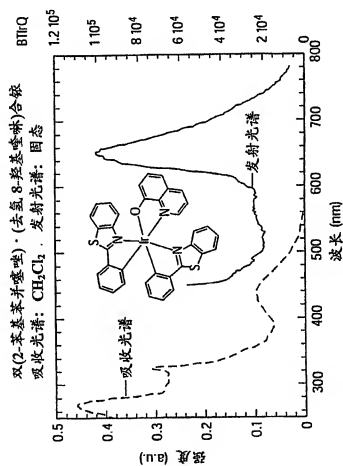


图33

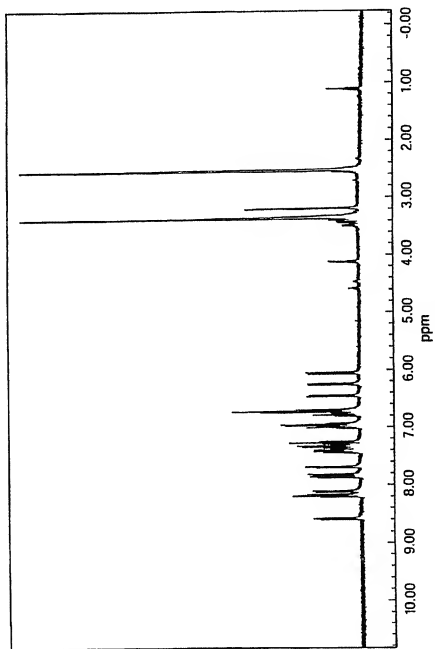


图 34

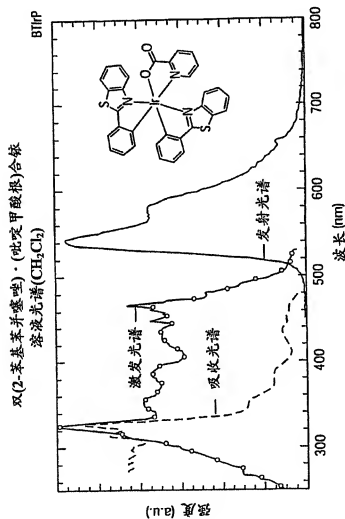


图 35

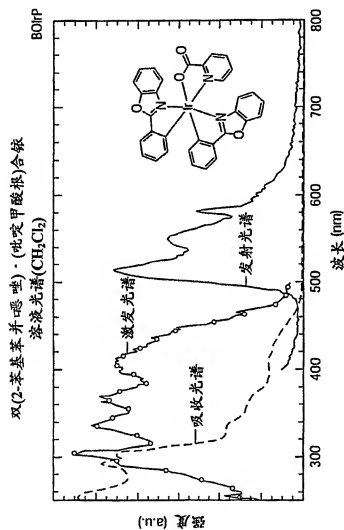


图 36

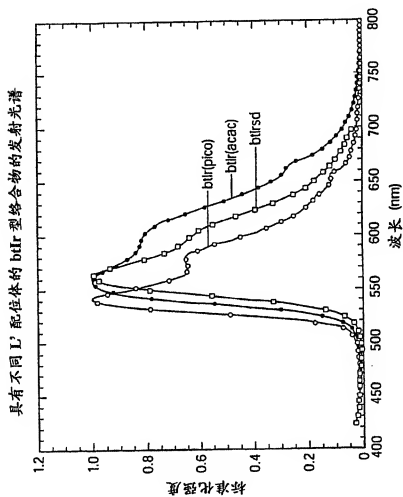


图 37

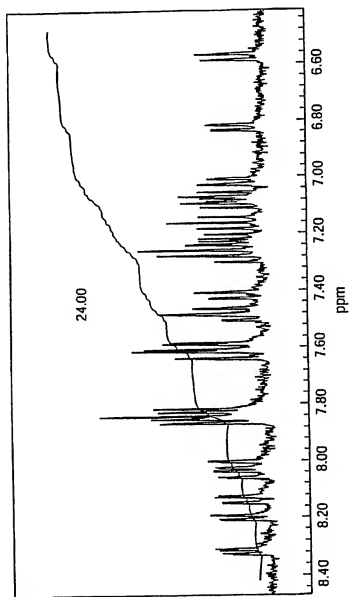
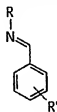
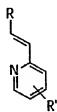


图 38

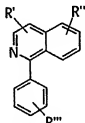
其它 L 配位体



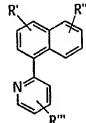
苯基亚胺



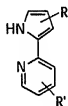
乙烯基吡啶



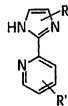
芳基喹啉



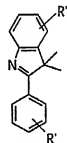
吡啶基蔡



吡啶基吡咯



吡啶基咪唑



苯基咪唑

其它 X 配位体



氨基酸



水杨醛



亚氨基丙酮根

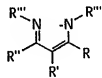
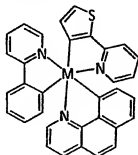


图 39

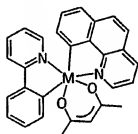
图 40

LL'L'M

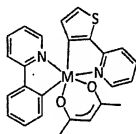


M(ppy)(bq)(thpy)

LL'MX

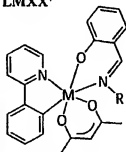


M(ppy)(bq)(acac)



M(ppy)(thpy)(acac)

LMXX'



M(ppy)(sd)(acac)